

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-262669

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

B01J 35/02  
B01J 21/06  
C03C 17/25  
C09D 1/00  
C09D185/00

(21)Application number : 10-065720

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1998

(72)Inventor : ONO KOJI  
KISHIMOTO ATSUSHI  
SAITO MITSUMASA

## (54) PHOTOCATALYST COATING LIQUID AND COATING BASE MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst coating liquid capable of forming a photocatalytic film having excellent effect in photocatalytic activity and film strength and a coated base material having the photocatalytic film fold by using the same.

SOLUTION: The photocatalyst coating liquid prepared by incorporating a hydrolyzed material of Ti alkoxide and an anatase type TiO<sub>2</sub> fine particle having  $\leq 100$  nm average particle diameter and the coated base material having the photocatalyst layer formed by applying the photocatalyst coating liquid on a heat resistant substrate and firing are constructed. In such a case, the hydrolyzed material of Ti alkoxide and the anatase type TiO<sub>2</sub> fine particle are incorporated in the quantity respectively of 180 wt.% to  $\leq 99.9$  wt.% and  $\geq 0.1$  wt.% to  $\leq 20$  wt.% expressed in terms of oxide by weight in the solid portion of the photocatalyst coating liquid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydrolyzate and mean particle diameter of Ti alkoxide Anatase mold TiO<sub>2</sub> 100nm or less Photocatalyst coating liquid characterized by making a particle contain.

[Claim 2] Said anatase mold TiO<sub>2</sub> A particle is a diameter of a particulate material. Photocatalyst coating liquid according to claim 1 characterized by distributing to 100nm or less.

[Claim 3] The hydrolyzate and said anatase mold TiO<sub>2</sub> of said Ti alkoxide About a particle, it is each by the oxide weight conversion in the solid content of said photocatalyst coating liquid. 80 More than weight % 99.9 Below weight % and 0.1 More than weight % 20 Photocatalyst coating liquid according to claim 1 characterized by containing in the range below weight %.

[Claim 4] It is the hydrolyzate of Si alkoxide 0.1 More than weight % 20 Photocatalyst coating liquid according to claim 1 characterized by containing in the range below weight %.

[Claim 5] The coating base material characterized by using photocatalyst coating liquid according to claim 1 to 4, and having the photocatalyst film which applied, was made to calcinate and was formed on the heat-resistant substrate.

[Claim 6] The coating base material according to claim 5 characterized by said photocatalyst film mainly consisting of an anatase crystal phase.

[Claim 7] In between, it is [ said photocatalyst film, a heat-resistant base material, and ] SiO<sub>2</sub>. Coating base material according to claim 5 characterized by having an under coat layer.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the coating base material which has the photocatalyst film formed using the photocatalyst coating liquid for photocatalyst film formation, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] TiO<sub>2</sub> (titanium oxide or titania) shows the activity as a photocatalyst which absorbs ultraviolet rays and carries out induction of the unique chemical reaction. this TiO<sub>2</sub> \*\*\* — there are crystal molds, such as an anatase mold, a BURUKKAITO mold, and a rutile mold, and it must be effectively used in consideration of manufacture conditions, a service condition, etc.

[0003] Generally, about photocatalyst activity, it is the anatase mold TiO<sub>2</sub>. It excels. However, since it is necessary to calcinate at the temperature exceeding 800 degree C in order to make the precise photocatalyst film form, a crystal mold carries out a phase change to a rutile mold from an anatase mold in a baking process. For this reason, when there is such a production process, it is the rutile mold TiO<sub>2</sub>. Photocatalyst activity will be used.

[0004] [Trouble] Since it is necessary to calcinate the photocatalyst film obtained using the coating liquid which consists only of a titania sol at higher temperature in order to obtain sufficient film reinforcement practically, the crystal phase of an anatase mold with high photocatalyst activity is hard to be obtained.

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the coating base material which has the photocatalyst film formed using the photocatalyst coating liquid for photocatalyst film formation, and it.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] TiO<sub>2</sub> (titanium oxide or titania) shows the activity as a photocatalyst which absorbs ultraviolet rays and carries out induction of the unique chemical reaction. this TiO<sub>2</sub> \*\*\* -- there are crystal molds, such as an anatase mold, a BURUKKAITO mold, and a rutile mold, and it must be effectively used in consideration of manufacture conditions, a service condition, etc.

[0003] Generally, about photocatalyst activity, it is the anatase mold TiO<sub>2</sub>. It excels. However, since it is necessary to calcinate at the temperature exceeding 800 degree C in order to make the precise photocatalyst film form, a crystal mold carries out a phase change to a rutile mold from an anatase mold in a baking process. For this reason, when there is such a production process, it is the rutile mold TiO<sub>2</sub>. Photocatalyst activity will be used.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

.....  
EFFECT OF THE INVENTION  
.....

[Function and Effect] — by giving the high crack force to the hydrolysis liquid which added water and a catalyst to the titanium alkoxide as mentioned above Diameter of a particulate material Anatase mold TiO<sub>2</sub> made [ 100nm or less ] to carry out high distribution A particle is added as a nucleus of crystal growth. By creating the coating liquid which added hydrolysis liquid, such as a tetra-ethoxy silane, if needed, using this, and forming membranes and calcinating on a base material Generation of a rutile mold crystal phase is suppressed, and it is urged to growth of an anatase mold crystal phase with more high photocatalyst activity, and is SiO<sub>2</sub>. Crystalline lowering can be suppressed even if it adds. Consequently, the photocatalyst film which is not in the former and which has high photocatalyst activity can be obtained, having high transparency and high film reinforcement.

.....  
[Translation done.]  
.....

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Trouble] Since it is necessary to calcinate the photocatalyst film obtained using the coating liquid which consists only of a titania sol at higher temperature in order to obtain sufficient film reinforcement practically, the crystal phase of an anatase mold with high photocatalyst activity is hard to be obtained. On the other hand, since it consists of an amorphous phase and few anatase phases when it calcinates at low temperature, photocatalyst activity is not enough. Thus, when the coating liquid which consists only of a titania sol was used, coexistence of photocatalyst activity and film reinforcement was difficult.

[0005] On the other hand, membranous crystallinity falls much more by addition of a silica of what can obtain film reinforcement at low temperature more, and the film which consists of coating liquid which added the silica sol to the titania sol is TiO<sub>2</sub> in the film. Since a molar fraction also falls, photocatalyst activity falls rapidly.

[0006]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## MEANS

[Means for Solving the Problem] The photocatalyst coating liquid concerning claim 1 in this invention is the hydrolyzate and mean particle diameter of Ti alkoxide. Anatase mold TiO<sub>2</sub> 100nm or less It is characterized by making a particle contain.

[0009] The photocatalyst coating liquid concerning claim 2 is said anatase mold TiO<sub>2</sub>. A particle is a diameter of a particulate material. It is characterized by distributing to 100nm or less.

[0010] The photocatalyst coating liquid concerning claim 3 is the hydrolyzate and said anatase mold TiO<sub>2</sub> of said Ti alkoxide. About a particle, it is each by the oxide weight conversion in the solid content of said photocatalyst coating liquid. 80 More than weight % 99.9 Below weight % and 0.1 More than weight % 20 It is characterized by containing in the range below weight %.

[0011] The photocatalyst coating liquid concerning claim 4 is 0.1 % of the weight or more about the hydrolyzate of Si alkoxide. 20 It is characterized by containing in the range below weight %.

[0012] The coating base material concerning claim 5 is characterized by using photocatalyst coating liquid according to claim 1 to 4, and having the photocatalyst film which applied, was made to calcinate and was formed on the heat-resistant substrate.

[0013] As for the coating base material concerning claim 6, said photocatalyst film is characterized by mainly consisting of an anatase crystal phase.

[0014] The coating base material concerning claim 7 is [ said photocatalyst film, a heat-resistant base material, and ] SiO<sub>2</sub> in between. It is characterized by having an under coat layer.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely. However, the gestalt of this operation is concretely explained in order to make the meaning of this invention understand better, and especially, as long as there is no assignment, it does not limit the content of invention.

[0016]



\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example]

[Example 1]

\*\* Mean particle diameter 7nm anatase mold TiO<sub>2</sub> Particle 30 Section \*\* phosphoric ester system surfactant 2 Section \*\* ethanol 68 About the section, it is the glass bead of the diameter of 1mm. Mixed distribution is carried out with a ball mill with the 100 sections one whole day and night, and it is the anatase mold TiO<sub>2</sub>. Ethanol dispersion liquid (a1) were obtained. On the other hand, little HCl was added to the ethanol solution of titanium tetra-isopropoxide with the water of the equivalent, and titania hydrolysis liquid (t1) was produced. these — an oxide weight ratio — [— Ti in t1 — titanium oxide weight concentration [ ] after an alkoxide content (TiO<sub>2</sub> conversion) / [TiO<sub>2</sub> content in a1] = 95 / 5 baking — it mixed so that it might become 5%, and photocatalyst coating liquid (c1) was obtained. furthermore, this coating liquid — beforehand — SiO<sub>2</sub> coating is carried out with a spin coat method on the glass which prepared Na barrier layer to depend — 500 degree C 30 It part-calcinated and glass with the photocatalyst film (g1) was obtained.

[0032]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the X-ray diffraction result of the photocatalyst film by this invention, and, as for (A), in the case of an example 1, (B) shows the case of the example 1 of a comparison.

[Drawing 2] It is the graph which shows the X-ray diffraction result of the photocatalyst film by this invention, and, as for (A), in the case of an example 2, (B) shows the case of the example 2 of a comparison.

[Drawing 3] It is the graph which shows the pigmentolysis activity of the glass with the photocatalyst film by this invention.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

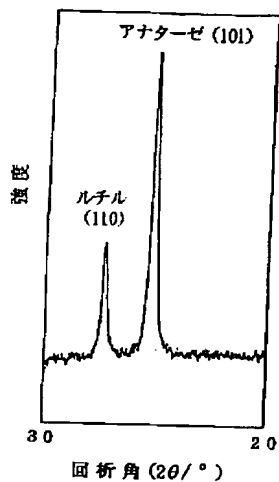
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

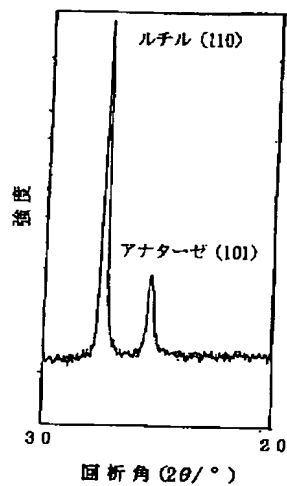
(A)

実施例 1 (g1)



(B)

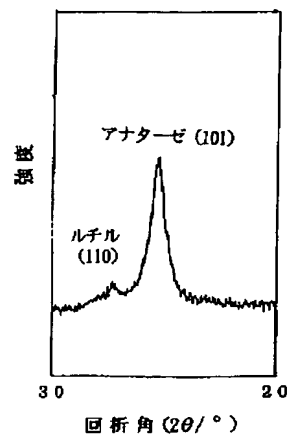
比較例 1 (G1)



[Drawing 2]

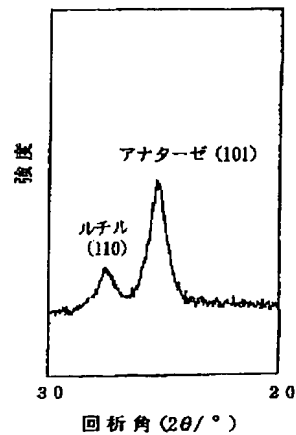
(A)

実施例 2 (g2)

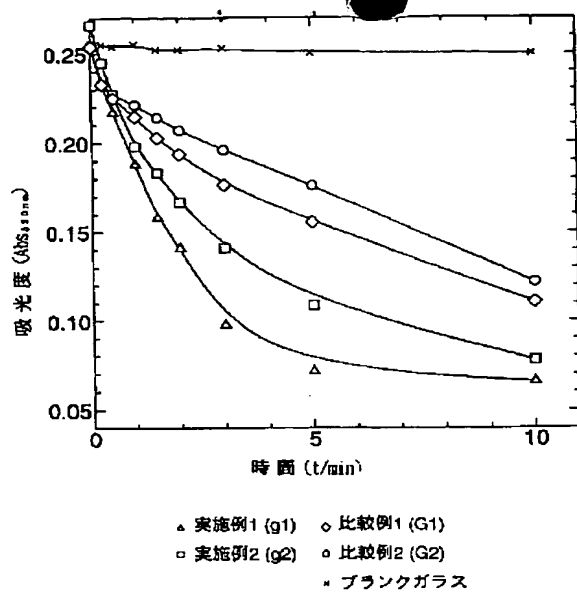


(B)

比較例 2 (G2)



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 6 2 6 6 9

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 9 月 2 8 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/02			B01J 35/02	J
21/06			21/06	A
C03C 17/25			C03C 17/25	A
C09D 1/00			C09D 1/00	
185/00			185/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 6 5 7 2 0

(22) 出願日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 3 月 1 6 日

(71) 出願人 0 0 0 1 8 3 2 6 6

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町 1 番地

(72) 発明者 大野 宏次

千葉県船橋市豊富町 5 8 5 番地 住友大阪  
セメント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 岸本 淳

千葉県船橋市豊富町 5 8 5 番地 住友大阪  
セメント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 斉藤 光正

千葉県船橋市豊富町 5 8 5 番地 住友大阪  
セメント株式会社新材料事業部内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティング液およびコーティング基材

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性と膜強度とに優れた効果を有する光触媒膜を形成することのできる光触媒コーティング液、およびそれを用いて形成された光触媒膜を有するコーティング基材を提供することを課題とする。

【解決手段】 T i アルコキシドの加水分解物および平均粒径 100 n m 以下のアナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子を含有させた光触媒コーティング液、およびこの光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有するコーティング基材を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 T i アルコキシドの加水分解物および平均粒径 100 n m 以下のアナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子を含有させたことを特徴とする光触媒コーティング液。

【請求項 2】 前記アナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子が分散粒径 100 n m 以下まで分散されていることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒コーティング液。

【請求項 3】 前記 T i アルコキシドの加水分解物および前記アナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子を、前記光触媒コーティング液の固形分中の酸化物重量換算で、それぞれ 80 重量%以上 99.9 重量%以下、0.1 重量%以上 20 重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 記載の光触媒コーティング液。

【請求項 4】 S i アルコキシドの加水分解物を 0.1 重量%以上 20 重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 記載の光触媒コーティング液。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有することを特徴とするコーティング基材。

【請求項 6】 前記光触媒膜が、主としてアナターゼ結晶相からなることを特徴とする請求項 5 記載のコーティング基材。

【請求項 7】 前記光触媒膜と耐熱性基材と間に、 S i O<sub>2</sub> アンダーコート層を有することを特徴とする請求項 5 記載のコーティング基材。

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒膜形成用の光触媒コーティング液及びそれを用いて形成された光触媒膜を有するコーティング基材に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 T i O<sub>2</sub>（酸化チタンまたはチタニア）は、紫外線を吸収して特異な化学反応を誘起する光触媒としての活性を示す。この T i O<sub>2</sub>にはアナターゼ型、ブルッカイト型、ルチル型等の結晶型があり、製造条件および使用条件等を考慮して効果的に使用しなければならない。

【 0 0 0 3 】 一般に、光触媒活性についてはアナターゼ型 T i O<sub>2</sub> が優れている。しかし、緻密な光触媒膜を形成させるには、800℃を超える温度で焼成する必要があるため、結晶型が焼成過程でアナターゼ型からルチル型に相変化する。このため、このような製造工程がある場合には、ルチル型 T i O<sub>2</sub> の光触媒活性を利用することになる。

【 0 0 0 4 】 【問題点】 チタニアゾルのみからなるコーティング液を用いて得られる光触媒膜は、実用上、十分な膜強度を得るためには、より高い温度で焼成する必要があるから、光触媒活性が高いアナターゼ型の結晶相が得られにくい。一方、低温で焼成した場合、非晶質相と

わずかなアナターゼ相とからなるため、光触媒活性は十分ではない。このように、チタニアゾルのみからなるコーティング液を用いた場合には、光触媒活性と膜強度の両立が困難であった。

【 0 0 0 5 】 これに対して、チタニアゾルにシリカゾルを加えたコーティング液よりなる膜は、より低温で膜強度を得ることができるものの、シリカの添加により膜の結晶性が一段と低下し、また膜中の T i O<sub>2</sub> 分率も低下するため、光触媒活性は急激に低下する。

【 0 0 0 6 】 このような従来のコーティング液を用いて得られる光触媒膜においては、チタニアゾルのみでは光触媒活性効果と膜強度の両方に優れた膜を得ることが困難であり、またチタニアゾルにシリカゾルを加えた場合では、膜の結晶性が一段と低下し、光触媒活性は急激に低下するため光触媒活性効果と膜強度の両方に優れた膜を得ることが困難であるという問題点があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における問題点を解消するためのものであり、その問題点を解消するため具体的に設定する課題は、光触媒活性と膜強度とに優れた効果を有する光触媒膜を形成することのできる光触媒コーティング液、およびそれを用いて形成された光触媒膜を有するコーティング基材を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】 本発明における請求項 1 に係る光触媒コーティング液は、T i アルコキシドの加水分解物および平均粒径 100 n m 以下のアナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子を含有させたことを特徴とするものである。

【 0 0 0 9 】 請求項 2 に係る光触媒コーティング液は、前記アナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子が分散粒径 100 n m 以下まで分散されていることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】 請求項 3 に係る光触媒コーティング液は、前記 T i アルコキシドの加水分解物および前記アナターゼ型 T i O<sub>2</sub> 微粒子を、前記光触媒コーティング液の固形分中の酸化物重量換算で、それぞれ 80 重量%以上 99.9 重量%以下、0.1 重量%以上 20 重量%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】 請求項 4 に係る光触媒コーティング液は、S i アルコキシドの加水分解物を 0.1 重量%以上 20 重量%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【 0 0 1 2 】 請求項 5 に係るコーティング基材は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】 請求項 6 に係るコーティング基材は、前記光触媒膜が、主としてアナターゼ結晶相からなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】 請求項 7 に係るコーティング基材は、前記

光触媒膜と耐熱性基材と間に、 $\text{SiO}_2$  アンダーコート層を有することを特徴とする。

#### 【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、本発明の趣旨をより良く理解させるため具体的に説明するもので、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【 0 0 1 6 】チタニウムテトライソプロポキシド等のチタニウムアルコキシドに水と触媒を加えた加水分解液に、平均分散粒子径が 100 nm 以下のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を結晶成長の核として加え、必要に応じてテトラエトキシシラン等の加水分解液を加えたコーティング液を作製する。この際、前記アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子は、高い解砕力が与えられて分散粒子径 100 nm 以下まで分散されていることが好ましい。以下、この場合に基づいて、詳述する。

【 0 0 1 7 】このコーティング液を用いて、基材上に成膜・焼成することにより、結晶性が高く且つアナターゼ型の結晶型の比率の高い  $\text{TiO}_2$ ；膜を得ることができ、高い透明性と高い膜強度を有しながら、従来にない高い光触媒活性を有する光触媒膜を得ることができる。

【 0 0 1 8 】光触媒膜の製造には、例えばアルコール等の有機溶媒中にポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリエステル酸塩等の界面活性剤を添加し、アナターゼ型の結晶形を有し平均粒子径が 100 nm 以下の  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を加え、ボールミル、サンドミル等を用いて高い解砕力を与えることにより、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を分散粒子径が 100 nm 以下にまで高分散させた分散液と、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド等のチタニウムアルコキシドを含むアルコール溶液に水（必要に応じて酸またはアルカリ触媒を添加）を加えて加水分解させた溶液（以下チタニアゾルと言う）とを混合した液に、必要に応じてアルコール中にオルトケイ酸テトラメチルまたはオルトケイ酸テトラエチルを加え、酸またはアルカリ触媒を含む水を添加して得られた溶液（以下シリカゾルと言う）を加えた下記配合量となるコーティング液を用いる。

【 0 0 1 9 】作製されるコーティング液における配合量（全て酸化物換算、重量％）は以下のように配合する。

80 % ≤ チタニアゾル < 100 %  
0 % < アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；分散液 ≤ 20 %  
0 % ≤ シリカゾル ≤ 20 %

【 0 0 2 0 】このコーティング液を基材にコーティングして、200℃以上の温度で焼成することにより、高い光触媒活性、高い透明性および高い膜強度を有する光触媒膜を有するコーティング基材を得る。

【 0 0 2 1 】この際、結晶成長の核として加えるアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子の量が全体の20 %を超えると、膜の強度低下が大きく、実用上は強度不足となる。ま

た、結晶成長の核として加えるアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を分散粒子径で100 nm以下にまで高分散させておかないと、膜の透明性が得られないばかりか、膜中の凝集粒子が膜の強度を大幅に低下させてしまう。

【 0 0 2 2 】一方、膜強度をより高めるためにシリカ加水分解液を加える場合でも、その量が全体の 20 %を超えると、たとえアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を加えていたとしても、結晶性の低下を抑えることができず、膜中の  $\text{TiO}_2$ ；分率も低下して、光触媒活性がほとんど発現しなくなる。

【 0 0 2 3 】このため、ルチル型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子または非晶質の  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を用いた場合では光触媒膜の光触媒活性効果が十分でなく、平均粒径 100 nm 以下のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を用いることにより、光触媒膜が高い光触媒活性効果を有するようになるから、コーティング液には平均粒径 100 nm 以下のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を含有させる必要がある。

【 0 0 2 4 】平均粒径 100 nm を超えるアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を用いた場合には、比表面積が小さいため、光触媒膜の光触媒活性効果が十分でなく、また光触媒膜の透明性も不十分なものとなる。そして、光触媒コーティング液の固形分中、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子が酸化物重量換算で 0.1 重量％未満では、光触媒膜の光触媒活性効果が不十分となり、20 重量％を超える場合は膜強度が不十分となる。

【 0 0 2 5 】また、光触媒膜の膜強度が向上し、また、焼成により一部がアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；となるため、光触媒膜の光触媒活性効果の向上に寄与するから、 $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物を含有させる必要がある。そして、光触媒コーティング液の固形分中  $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物が、酸化物重量換算で、80 重量％未満では膜強度が不十分となり、99.9 重量％超過の場合はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子の配合量が少なくなり、光触媒膜の光触媒活性効果が不十分となる。

【 0 0 2 6 】また、膜強度向上の点からは、 $\text{Si}$  アルコキシドの加水分解物を含有することが好ましい。そして、光触媒コーティング液の固形分中、 $\text{Si}$  アルコキシドの加水分解物が酸化物重量換算の重量％で0.1 重量％未満では、 $\text{Si}$  アルコキシドの添加による膜強度の向上の効果が現れず、また、20 重量％を超える場合にはアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子および  $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物の配合が少なくなり、光触媒膜の光触媒活性効果が不十分となる。

【 0 0 2 7 】光触媒膜の  $\text{TiO}_2$ ；は、ルチル型結晶では光触媒活性効果が十分でないため、主としてアナターゼ型結晶からなることが好ましい。光触媒膜形成時に、平均粒径 100 nm 以下のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；微粒子を核として、 $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物がアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ ；結晶として成長する。焼成温度は、 $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物の結晶成長の点で、150 ~ 700 ℃が

10

20

30

40

50

好ましい。

【0028】また、基材については、前記焼成温度範囲で使用する基材ならば使用することができる。このため、150℃以上の温度に耐え得るプラスチックも使用できるが、特にガラス、陶器、磁器、金属、ファインセラミックスなどの耐熱性基材の使用が好ましい。

【0029】基材と光触媒膜の密着性の向上、ガラス等のアルカリ成分を含む基材の場合にはアルカリバリアと

〔実施例1〕

- |   |      |
|---|------|
| ① 平均粒子径 7nmのアナターゼ型TiO <sub>2</sub> ；微粒子 | 30 部 |
| ② リン酸エステル系界面活性剤                         | 2 部  |
| ③ エタノール                                 | 68 部 |

を、1mm径のガラスビーズ100部とともにボールミルで一昼夜混合分散し、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>；のエタノール分散液(a1)を得た。一方、チタニウムテトライソプロポキシドのエタノール溶液に、当量の水と、少量のHClを加え、チタニア加水分解液(t1)を作製した。これらを、酸化物重量比で、

$$[t1中のTiアルコキシド含有量(TiO_2; 換算)] / [a1中のTiO_2; 含有量] = 95 / 5$$

焼成後の酸化チタン重量濃度で5%となるように混合して、光触媒コーティング液(c1)を得た。さらに、このコーティング液を、予め、SiO<sub>2</sub>；によるNaバリア層を設けたガラス上にスピンコート法で塗工し、500℃で30分焼成して、光触媒膜付きガラス(g1)を得た。

【0032】〔実施例2〕テトラエチルオルトケイ酸のエタノール溶液に、当量の水と、少量のHClを加えて作製したシリカ加水分解液(s2)と、前記t1及びa1を用いて酸化物重量比で、

$$[t1中のTiアルコキシド含有量(TiO_2; 換算)] / [a1中のTiO_2; 含有量] / [s2中のSiアルコキシド含有量(SiO_2; 換算)] = 90 / 5 / 5$$

焼成後の酸化チタン重量濃度で5%となるように混合し、光触媒コーティング液(c2)を得た。さらにこのコーティング液を、予め、SiO<sub>2</sub>；によるNaバリア層を設けたガラス上にスピンコート法で塗工し、500℃で30分焼成して、光触媒膜付きガラス(g2)を得た。

【0033】〔比較例1〕実施例1記載のチタニア加水分解液(t1)に、エタノールを加えたコーティング液(C1)を用いて、実施例1記載の光触媒膜と同様に光触媒膜付きガラス(G1)を得た。

【0034】〔比較例2〕実施例1記載のチタニア加水分解液(t1)と、実施例2記載のシリカ加水分解液(s2)とを用いて、焼成後の酸化物重量比で、

$$[t1中のTiアルコキシド含有量(TiO_2; 換算)] / [s2中のSiアルコキシド含有量(SiO_2; 換算)] = 95 / 5$$

焼成後の酸化チタン重量濃度で5%となるように混合し、光触媒コーティング液(C2)を得た。さらに同様

しての効果等を有するSiO<sub>2</sub>；アンダーコート層を、光触媒膜と基材との間に設けることが好ましい。

【0030】光触媒コーティング液中に含有させるアナターゼ型TiO<sub>2</sub>；微粒子は、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>；微粒子を核として表面にシリカなどの多孔質セラミックスを被覆した複合光触媒粉末であっても良い。

【0031】

【実施例】

に、光触媒膜付きガラス(G2)を得た。

【0035】〔結晶相の同定〕得られた光触媒膜のX線回折図形を図1～2に示す。図1の実施例1(g1)と比較例1(G1)との比較から、結晶成長の核としてアナターゼ型TiO<sub>2</sub>；微粒子を加えることで、ルチル型結晶相の生成が抑えられ、より光触媒活性の高いアナターゼ型結晶相の成長が促されていることが分かる。また実施例2(g2)と比較例2(G2)との比較から、膜強度を得るためにSiO<sub>2</sub>；を加えても、結晶成長の核としてアナターゼ型TiO<sub>2</sub>；微粒子を加えることで、結晶性の低下を抑えられることが分かる。

【0036】〔膜の透明性および強度〕得られた光触媒膜の鉛筆硬度を表1に、ヘイズ値を表2に示す。SiO<sub>2</sub>；の添加で膜強度はより増大する。高分散状態で添加されたアナターゼ型TiO<sub>2</sub>；微粒子は膜強度、透明性ともに大きな影響を与えない。

【0037】

【表1】

膜の鉛筆硬度

試 料	鉛筆硬度
実施例1 (g1)	8H
実施例2 (g2)	9H以上
比較例1 (G1)	8H
比較例2 (G2)	9H以上

【0038】

【表2】



7  
膜のヘイズ値

試 料	H/%
実施例 1 (g 1)	0. 2
実施例 2 (g 2)	0. 2
比較例 1 (G 1)	0. 1
比較例 2 (G 2)	0. 1

【0039】〔光触媒活性〕光触媒膜を赤色有機色素で着色し、 $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  の紫外線を当てたときの色素の分解活性（吸収極大波長の吸光度変化）を図 3 に示す。結晶成長の核としてアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、微粒子を加えた膜の方が明らかに高活性である。

【0040】〔作用効果〕以上のようにチタニウムアルコキシドに水と触媒を加えた加水分解液に高い解砕力を与えることにより、分散粒子径を  $100 \text{ nm}$  以下にまで高分散させたアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、微粒子を結晶成長の核として加え、必要に応じてテトラエトキシシラン等の加水分解液を加えたコーティング液を作成し、これを用いて、基材上に成膜・焼成することにより、ルチル型結晶相の生成が抑えられ、より光触媒活性の高いアナターゼ型結晶相の成長が促され、かつ  $\text{SiO}_2$  を加えても結晶性の低下を抑えることができる。その結果、高い透明性と高い膜強度を有しながら、従来にない、高い光触媒活性を有する光触媒膜を得ることができる。

【0041】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項 1 に係る光触媒コーティング液では、 $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物および平均粒径  $100 \text{ nm}$  以下のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、微粒子を含有させたことにより、光触媒活性と膜強度とに優れた効果を有する光触媒膜を形成することができる。

【0042】請求項 2 に係る光触媒コーティング液では、前記アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、微粒子が分散粒子径  $100 \text{ nm}$  以下まで分散されているから、光触媒活性と膜強度

8

とが更に優れた光触媒膜を形成することができる。

【0043】請求項 3 に係る光触媒コーティング液では、前記  $\text{Ti}$  アルコキシドの加水分解物および前記アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、微粒子を、前記光触媒コーティング液の固形分中の酸化物重量換算で、それぞれ  $80 \text{ 重量}\%$  以上  $99.9 \text{ 重量}\%$  以下、 $0.1 \text{ 重量}\%$  以上  $20 \text{ 重量}\%$  以下の範囲で含有することにより、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の結晶成長を効果的に促進し、膜中のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の分率を高めることができ、光触媒活性を向上させることができる。

【0044】請求項 4 に係る光触媒コーティング液では、 $\text{Si}$  アルコキシドの加水分解物を  $0.1 \text{ 重量}\%$  以上  $20 \text{ 重量}\%$  以下の範囲で含有することにより、形成された膜の強度を効果的に向上させることができる。

【0045】請求項 5 に係るコーティング基材では、前記光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有することにより、アナターゼ型の結晶の比率が高い  $\text{TiO}_2$  膜を形成でき、高い透明性と高い膜強度とを両立させることができる。とともに高い光触媒活性を付与することができる。

【0046】請求項 6 に係るコーティング基材では、前記光触媒膜が、主としてアナターゼ結晶層からなることにより、光触媒膜の光触媒活性効果を向上させることができる。

【0047】請求項 7 に係るコーティング基材では、前記光触媒膜と耐熱性基材と間に、 $\text{SiO}_2$  アンダーコート層を有することにより、基材と光触媒膜との密着性を向上させることができるとともにアルカリバリアができる。

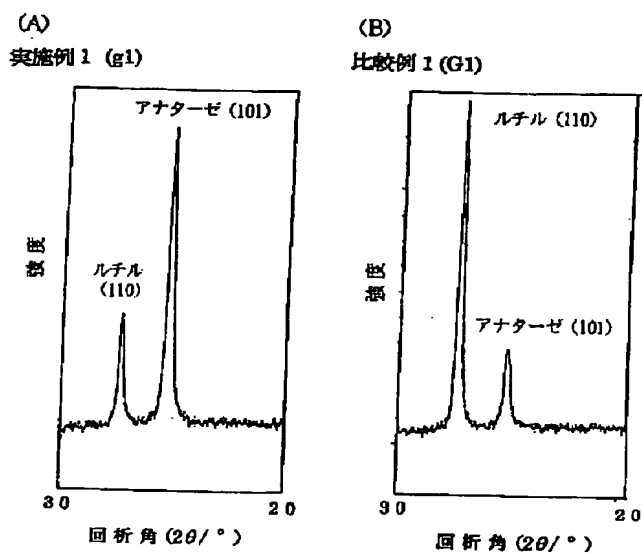
30 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による光触媒膜の X 線回折結果を示すグラフであり、(A) は実施例 1 の場合、(B) は比較例 1 の場合を示す。

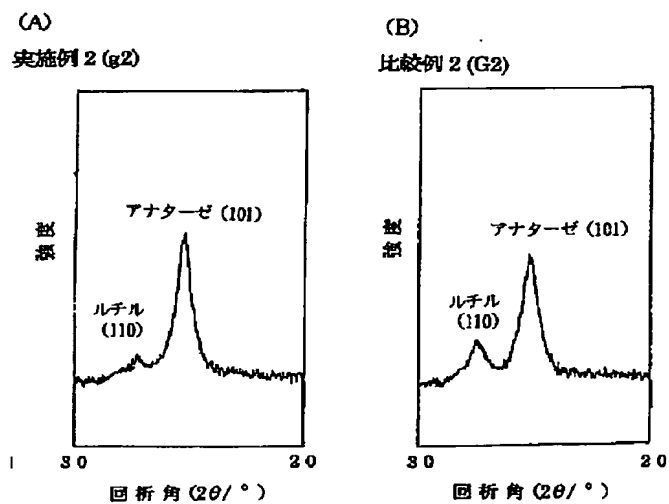
【図 2】本発明による光触媒膜の X 線回折結果を示すグラフであり、(A) は実施例 2 の場合、(B) は比較例 2 の場合を示す。

【図 3】本発明による光触媒膜付きガラスの色素分解活性を示すグラフである。

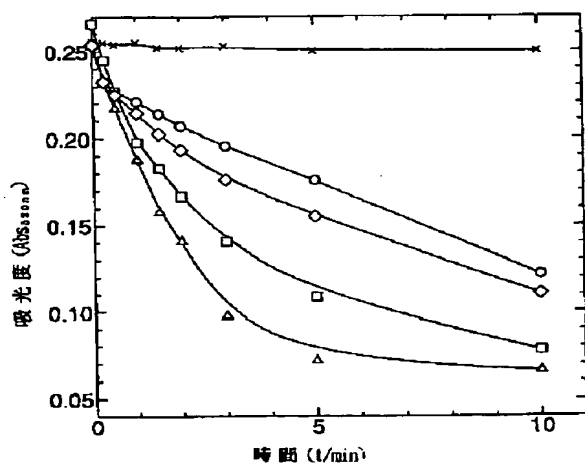
【図 1】



【図 2】



【図 3】



- ▲ 実施例 1 (g1)
- ◇ 比較例 1 (G1)
- 実施例 2 (g2)
- 比較例 2 (G2)
- × ブランクガラス

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**